

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

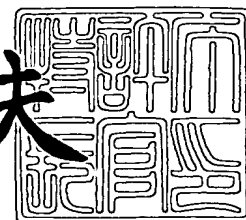
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 0 8 8 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 0 8 8 4]

出 願 人 株 式 会 社 デ ン ソ ー
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 4 5 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-80740

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/409

【発明の名称】 積層型ガスセンサ素子

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 山本 孝史

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 杉山 富夫

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 木全 岳人

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

 【識別番号】 100079142

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110700

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩倉 民芳



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105519

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型ガスセンサ素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 通電により発熱する発熱体を設けたヒータ基板からなるヒータを一体的に備えて、被測定ガス中の特定ガス濃度を測定するヒータ一体式の積層型ガスセンサ素子において、

上記ヒータ基板における被測定ガスと接触する被測定ガス接触面は、十点平均粗さ R_z が $1.7 \mu m$ 以下となる領域を有することを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記被測定ガス接触面全体の 90% 以上の領域は十点平均粗さ R_z が $1.7 \mu m$ 以下であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、上記積層型ガスセンサ素子の全表面における被測定ガスと接触する被測定ガス接触面の十点平均粗さ R_z は $1.7 \mu m$ 以下であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項において、上記被測定ガス接触面は研磨面からなることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、ヒータ一体式の積層型ガスセンサ素子に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、自動車エンジンにおいて、排気ガス中の酸素やその他のガスを検出するために用いるガスセンサは、エンジン始動直後におけるエミッションの低減のために超早期活性が要求されるようになった。

そのため、ガスセンサに内蔵するガスセンサ素子を小型化して熱容量を小さくする必要性が出てきた。従来のコップ型ガスセンサ素子では、ヒータが別体であるため、素子の小型化には限界があり、ヒータと一体化できる積層型のガスセン

サ素子の開発が進められている。

【0003】

この積層型のガスセンサ素子は、セラミック板を複数枚積層して構成されてなり（後述する図1参照）、一对の電極を固体電解質板に設けることで構成した電気化学セルを備えたセンサ本体に対し、通電により発熱する発熱体を設けたヒータ基板からなるヒータを一体的に設けてある。

【0004】

ところで、近年、上記ガスセンサを、エンジン制御をより高精度化するために、排気管（マフラー）内に配置する触媒の後ろ側、すなわち触媒内を通過した排気ガスが流れ出る側に設置されるようになってきた。

しかし、触媒の後ろ側はマフラー内において被水を受けやすい場所である。そして、積層型のガスセンサ素子は、コップ型のガスセンサ素子に比べて機械的強度が弱く、水滴付着により被水割れが発生しやすいという問題がある。

【0005】

そして、従来知られた積層型ガスセンサ素子の被水割れ対策としては、

（1）積層型ガスセンサ素子の表面で複数のセラミック板の接合界面が露出している部位に多孔質保護層を設けて補強すること

（2）白金電極への被毒物質の付着を防止するために素子の外周面を覆うように多孔質層を形成し、更に該多孔質層の表面に撥水性被膜を設けて水を弾くように構成すること、

が知られている。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-281210号公報

【0007】

【特許文献2】

特開平10-170474号公報

【0008】

【解決しようとする課題】

しかしながら、(1)の構成は、ガスセンサ素子に水滴が付着した場合、該水滴が多孔質保護層に取りこまれやすく、一旦取りこまれた水滴は多孔質保護層内を拡散して積層型ガスセンサ素子を構成するセラミック板やヒータ基板に到達してしまう。

水滴がセラミック板やヒータ基板に達した場合、水滴の達した部分は冷却収縮を起こすため、周囲との間に引張応力が発生する。引張応力はガスセンサ素子が作動している高温時ほど大きくなり、特に、最も温度が高くなるヒータ基板で最大となる。

【0009】

水滴が付着する面積が広いほど冷却収縮の絶対量が大きくなり（後述する図5，図6参照），これに伴って，その周囲との間に発生する引張応力も増加する。引張応力がセラミック板，ヒータ基板の材料強度以上に達すると，ガスセンサ素子が損傷し，ひいては積層型ガスセンサ素子の故障に至ることが実験より明らかになった。

【0010】

また、(2)の構成は、(1)の構成よりも水滴は取り込まれ難いものの、水滴がガスセンサ素子の内部に一旦取りこまれてしまった場合は(1)の構成と同様にガスセンサが故障に至る可能性がある。

また、(1)，(2)のいずれの構成においても，ガスセンサ素子の略全面に多孔質層保護層や撥水性皮膜を形成することで，ガスセンサ素子の熱容量が増えて，早期活性に不利となり，制御が遅くなるという問題も生じる。

【0011】

本発明は，かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので，被水割れに対する信頼性が高く，早期活性に優れる積層型ガスセンサ素子を提供しようとするものである。

【0012】

【課題の解決手段】

本発明は，通電により発熱する発熱体を設けたヒータ基板からなるヒータを一体的に備えて，被測定ガス中の特定ガス濃度を測定するヒータ一体式の積層型ガ

スセンサ素子において、

上記ヒータ基板における被測定ガスと接触する被測定ガス接触面は、十点平均粗さ R_z が $1.7\mu\text{m}$ 以下となる領域を有することを特徴とする積層型ガスセンサ素子にある（請求項 1）。

【0013】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

本発明にかかる積層型ガスセンサ素子において、被測定ガス接触面は十点平均粗さ R_z が上述したごとく小さく、滑らかな領域を有する。これにより被測定ガス接触面に撥水性が付与され、水滴との濡れ性が悪くなる。

従って、仮に積層型ガスセンサ素子の被測定ガス接触面に水滴が付着しても、水滴は弾かれ、球状になって、被測定ガス接触面に対する接触面積が大変小さくなる（後述する図 5 参照）。よって、水滴付着による冷却収縮の絶対量を低減することができる。

また、積層型ガスセンサ素子の表面に別層を設けずに被水割れに対する信頼性を高めることができるため、素子の熱容量の増大もなく、早期活性を維持することができる。

【0014】

以上、本発明によれば、被水割れに対する信頼性が高く、早期活性に優れる積層型ガスセンサ素子を提供することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明において、ヒータ基板における被測定ガス接触面の滑らかさは十点平均粗さで表現した。ここに十点平均粗さとは、JIS B 0601にかかる定義による。

仮に $1.7\mu\text{m}$ よりも十点平均粗さが大きい場合は、撥水が不十分であり、付着した水滴との接触面積が大きくなって（後述する図 6 参照）、冷却収縮の絶対量が大きくなり、被水割れを起こしやすくなる。

【0016】

本発明にかかる積層型のガスセンサ素子としては、後述する実施例 1 に示すこ

とき、一対の電極と固体電解質体からなる電気化学的セルを1つ備えた1セル構成のガスセンサ素子がある。また、電気化学的セルを2つ以上備えた多セル構成のガスセンサ素子などがある。

【0017】

また、被測定ガス中の酸素濃度を測定する素子の他、 NO_x 、HC、COの濃度を測定する素子に、本発明を適用することができる。また、排気ガス中の酸素濃度からエンジンの空燃比を測定する素子に適用することができる。

また、ヒーター一体式で積層型のガスセンサ素子であれば、濃淡起電力式や、限界電流式や、検出方法の種類を問わず、適用することができる。

更に、本発明にかかる積層型ガスセンサ素子は被水割れに対する信頼性が強いため、自動車エンジン等の内燃機関の排気管等で、外部からの被水を受けやすい所で使用する素子として好適に用いることができる。

【0018】

また、上記被測定ガス接触面全体の90%以上の領域は十点平均粗さ R_z が $1.7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい（請求項2）。

これにより本発明にかかる効果をより高めることができる。

また、被測定ガス接触面の全体が十点平均粗さ R_z が $1.7\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

【0019】

また、上記積層型ガスセンサ素子の全表面における被測定ガスと接触する被測定ガス接触面の十点平均粗さ R_z は $1.7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい（請求項3）。

ヒータ基板の表面を含む積層型ガスセンサ素子の全表面において被測定ガスと接する被測定ガス接触面の十点平均粗さ R_z を $1.7\mu\text{m}$ とすることで、ヒータ基板にかかる被水割れと共にヒータ基板以外の表面の被水割れを防いで、積層型ガスセンサ素子全体の耐久性を高めることができる。

【0020】

ところで、積層型ガスセンサ素子の全表面で温度が高くなりやすいのは、発熱体から距離が近いヒータ基板の表面であり、よってヒータ基板に水滴が付着した

際に被水割れが最も発生しやすい。

そのため、ヒータ基板以外の表面の温度があまり高くない条件で使用する素子については、ヒータ基板にかかる被測定ガス接触面の十点平均粗さをコントロールするだけで十分な被水割れ改善効果を得ることができる。

そうでない場合は、素子の全表面において十点平均粗さをコントロールすることが好ましい。

【0021】

また、上記被測定ガス接触面は研磨面からなることが好ましい（請求項4）。

研磨することで被測定ガス接触面の R_z を安定的に上述した範囲にすることができると共に、被測定ガス接触面、特に稜面に微少なクラックやチッピングが存在する場合にこれらを除去することができる。この結果、ガスセンサ素子の内外部からのストレスで発生する応力集中を防止することができる。従って、被水割れと同時に積層型ガスセンサ素子の損傷に対する信頼性を高めることができる。

【0022】

また、上記研磨面はバレル研磨により形成してなることが好ましい。

これは、研磨しようとする被測定ガス接触面以外の領域をカバーした積層型ガスセンサ素子を、アルミナ製研磨材と共にバレル研磨装置に導入して、湿式研磨する方法である。

【0023】

【実施例】

以下に、図面を用いて本発明の実施例について説明する。

（実施例1）

本例にかかる積層型ガスセンサ素子1はヒータ一体式で、図1に示すごとく、通電により発熱する発熱体151を設けたヒータ基板150からなるヒータ15を一体的に備えて、被測定ガス中の特定ガス濃度を測定する。

そして、図2に示すごとく、上記ヒータ基板150における被測定ガスと接触する被測定ガス接触面171の十点平均粗さ R_z は $1.7\mu\text{m}$ 以下である。

【0024】

以下、詳細に説明する。

本例にかかる積層型ガスセンサ素子 1 は、図 1 に示すごとく、表面に被測定ガス側電極 161 を、裏面に基準電極 162 を有する固体電解質板 11 と、該固体電解質板 11 の裏面側に順次積層配置した基準ガス室形成板 12、絶縁板 13、発熱体 151 を設けたヒータ基板 150 とからなる。これらの各板は後述するごとく積層関係にて一体的に焼成され、互いに結合している。

固体電解質板 11、基準ガス室形成板 12 はセンサ部 16 を形成し、一方絶縁板 13 及びヒータ基板 150 はヒータ 15 を形成する。

上記固体電解質板 11 に設けた被測定ガス側電極 161、基準電極 162 には、各々リード 163、164 が設けられ、リード 163 の端部は端子 165 となる。リード 164 の端部は固体電解質板 11 に設けたスルーホール（図示略）を介して端子 166 と導通する。また、被測定ガス側電極 161 を覆う保護層 110 が設けてある。

【0025】

基準ガス室形成板 12 は凹状断面を有し、素子外部から基準ガスとなる大気を導入する開口部 121 と基準ガス室 120 を形成する。

そして固体電解質板 11 に設けた基準電極 162 は、基準ガス室 120 に露呈してここで基準ガス室 120 に導入された大気にさらされる。

ヒータ基板 150 の上面に設けた発熱体 151 にはリード 152 が連結され、リード 152 の端部はヒータ基板 150 に設けたスルーホール（図示略）によって、端子 153 に接続される。

【0026】

図 2 は本例にかかる積層型ガスセンサ素子 1 の斜視図である。

この積層型ガスセンサ素子 1 はガスセンサに内蔵され（図示略）、保護層 110 を設けた素子の左端が被測定ガスとなる排気ガスにさらされる被測定ガス接触面 171、172、173、174 となる。

171 がヒータ基板 150、172 がガスセンサ素子 1 の側面、173 が保護層 110、174 が固体電解質板 11 にかかる被測定ガス接触面である。

【0027】

次に、本例の積層型ガスセンサ素子 1 について製造方法を説明する。

まず、固体電解質板 11 用のシートを作製する。

6 モル%のイットリアと 94 モル%のジルコニアとからなる平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ のイットリア部分安定化ジルコニア 100 部（重量部，以下同じ）， α -アルミナ 1 部，ポリビニルブチラール 5 部，デИБチルフタレート 10 部，エタノール 10 部及びトルエン 10 部からなるセラミック混合物を調整した。

【0028】

次に、上記混合物を媒体攪拌ミル中で混合し、スラリー化し、該スラリーをドクターブレード法にて乾燥厚みが $0.2\ \text{mm}$ となる生シートを成形した。次に、生シートを乾燥して、乾燥生シートを得た。更に、乾燥生シートを $5 \times 70\ \text{mm}$ の長方形に切断し、リード 164 と端子 166 を導通するためのスルーホール用の穴を穿設した。

次に、白金ペーストを用いて被測定ガス側電極 161，基準電極 162，リード 163，164，端子 165，166 を印刷により形成し、固体電解質板 11 用のシートを得た。なお、印刷に用いた白金ペースト中には、上記固体電解質板 11 用のスラリーと同一材料を 10 部添加した。

【0029】

次に、基準ガス室形成板 12 用のシートの作製について説明する。

平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ の α -アルミナ 98 部，6 モルイットリア部分安定化ジルコニア 3 部，ポリビニルブチラール 10 部，デИБチルフタレート 10 部，エタノール 30 部，トルエン 30 部からなるセラミック混合物を調整した。

次に、上記混合物を媒体攪拌ミル中で混合し、スラリー化し、該スラリーをドクターブレード法にて乾燥厚みが $1.0\ \text{mm}$ （上述した固体電解質板用の生シートの 5 倍の厚み）となるように成形し、乾燥し、乾燥生シートを得た。

更に、乾燥生シートを $5\ \text{mm} \times 70\ \text{mm}$ に切断し、かつ $2\ \text{mm} \times 67\ \text{mm}$ の長方形の基準ガス室用の溝を設け、基準ガス室形成板用のシートを得た。

また、絶縁板用のシートも上記基準ガス室形成板用のシートと同じ材料、同じ方法で作製した。絶縁板用のシートの大きさは $5\ \text{mm} \times 70\ \text{mm}$ で、厚みは $1\ \text{mm}$ である。

【0030】

次に、ヒータ基板 1 5 0 用のシートを、上記基準ガス質形成板 1 2 用のシートと同じ材料、同じ方法で作製した。大きさは 5 mm×7 0 mm で厚みは 1 mm である。

また、ヒータ基板 1 5 0 用のシートには、リード 1 5 2 と端子 1 5 3 とを導通させるスルーホールを端部に穿設した。

そして、上記シートに白金ペーストを用いて発熱体 1 5 0，リード 1 5 2，端子 1 5 3 用のスクリーン印刷部を設けた。なお、印刷に用いた白金ペースト中には、上記固体電解質板用のスラリーと同一材料を 1 0 部添加した。

【 0 0 3 1 】

次に、保護層 1 1 0 用のシートの作製について説明する。

所定の粒度のアルミナを（ただし、上記ヒータ基板用のシートに用いた原料よりは粒径の大きなものを使用する）ポットミルにて、所定時間混合する。

有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液、バインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてデИБチルフタレートを加え、スラリーとする。

上記スラリーに対し、ドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ 0.2 mm の未焼成のアルミナシートを得て、これを大きさ 5 × 2 3 mm，厚み 0.1 2 mm に切断して、保護層 1 1 0 用のシートを得た。

【 0 0 3 2 】

次に、各シートを図 1 に示すような順序で積層して圧着して積層体となし、該積層体を昇温速度 1 5 0℃／時間で 1 3 0 0℃～1 6 0 0℃にて 2 時間で焼成し、その後 1 5 0℃／時間の冷却速度で室温まで冷却し、積層型ガスセンサ素子 1 を得た。

【 0 0 3 3 】

次に、積層型ガスセンサ素子 1 を研磨して被測定ガス接触面を所定の十点平均粗さとなす方法について説明する。

図 3 に示すごとく、複数の未処理積層型ガスセンサ素子 1 を治具 3 2 にセットして、バレル研磨装置（図示略）の六角槽 3 1，3 3 内に固定する。六角槽 3 3 内に直径 1 mm のアルミナ研磨剤を 5 0 体積%，コンパウンドを 3 0 c c，添加剤を 6 0 g，水を 2 リットル投入し、回転数 2 0 0 r p m で正転 3 0 分，逆転 3

0 分の合計 1 時間研磨した。

これにより積層型ガスセンサ素子 1 の被測定ガス接触面 1 7 1 ~ 1 7 4 を含む全表面の研磨が完了した。

なお、被測定ガス接触面 1 7 1 ~ 1 7 4 のみを研磨する場合は、積層型ガスセンサ素子 1 を樹脂製のキャップでカバーした後に、上記治具 3 2 にセットしてバレル研磨を行う。

【 0 0 3 4 】

次に、研磨した素子と研磨していない素子との性能評価について説明する。

上記製造方法で焼成して製造した素子（5 本）と、上述したバレル研磨を施した素子（1 0 本）とについて、それぞれの被測定ガス接触面の J I S B 0 6 0 1 にかかる十点平均粗さを測定したところ、表 1 に示すごとく、研磨したものの十点平均粗さは最大で 1 . 7 1 μ m であるが、研磨していない場合は、最小でも 2 . 1 3 μ m であった。

【 0 0 3 5 】

次に、これらの素子について、水滴滴下による亀裂（クラック）発生有無を測定した。すなわち、発熱体 1 5 1 に通電してヒータ基板 1 5 0 の発熱体 1 5 1 直上の温度が 6 0 0 $^{\circ}$ C となるように加熱して、滴下水量 1 マイクロリットルで水滴をたらした。

その後、素子を室温に徐冷して、赤色の染色液に 1 分間浸漬した。その後、流水で 1 分間洗浄し、亀裂に染色液がしみ込んだ跡があるかどうかを肉眼で観察した。

その結果を図 4 及び表 1 に記載した。

図 4 及び表 1 に示すごとく、十点平均粗さ R_z が 1 . 7 1 μ m 以下の素子については割れ（クラック）発生率はゼロであったが、それより大きい素子はすべて割れが発生した（1 0 0 %）。

【 0 0 3 6 】

本例にかかる積層型ガスセンサ素子 1 は、被測定ガス接触面 1 7 1 ~ 1 7 4 の十点平均粗さ R_z が上述したごとく小さく、滑らかである。これにより被測定ガス接触面に撥水性が付与され、水滴との濡れ性が悪くなる。

そのため、図5に示すごとく、被測定ガス接触面171に落下した水滴179は弾かれて丸くなって、接触面積が小さくなる。水滴179と接した部分は冷却収縮を起こして周囲との間に引張応力が発生するが、水滴と接する面積が小さいため、引張応力181も小さくなる。

反対に、図6に示すごとく、バレル研磨をしなかった積層型ガスセンサ素子1の被測定ガス接触面171は凹凸が大きく表面張力が働き難く、従って同じ量の水滴179が落下した場合であっても水滴179は広い面積に広がる。つまり水滴179と接する面積が大きいため、引張応力181も大きくなって、クラック発生の確率が増大する。

【0037】

以上、本例によれば、被水割れに対する信頼性が高く、早期活性に優れる積層型ガスセンサ素子を提供することができる。

【0038】

【表1】

(表1)

	Rz(μ m)	被水割れ
研磨	1.71	○
	1.39	○
	1.49	○
	1.24	○
	1.22	○
	1.33	○
	1.28	○
	1.37	○
	1.19	○
	1.49	○
未研磨	2.24	×
	2.13	×
	3.66	×
	2.26	×
	2.31	×

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1における、積層型ガスセンサ素子の斜視展開図。

【図2】

実施例1における、積層型ガスセンサ素子の斜視図。

【図 3】

実施例 1 における、バレル研磨用の六角槽と治具とを示す説明図。

【図 4】

実施例 1 における、十点平均粗さと割れ発生率との関係を示す説明図。

【図 5】

実施例 1 における、被測定ガス接触面に水滴が落下した状態を示す説明図。

【図 6】

実施例 1 における、被測定ガス接触面に水滴が落下した状態を示す説明図。

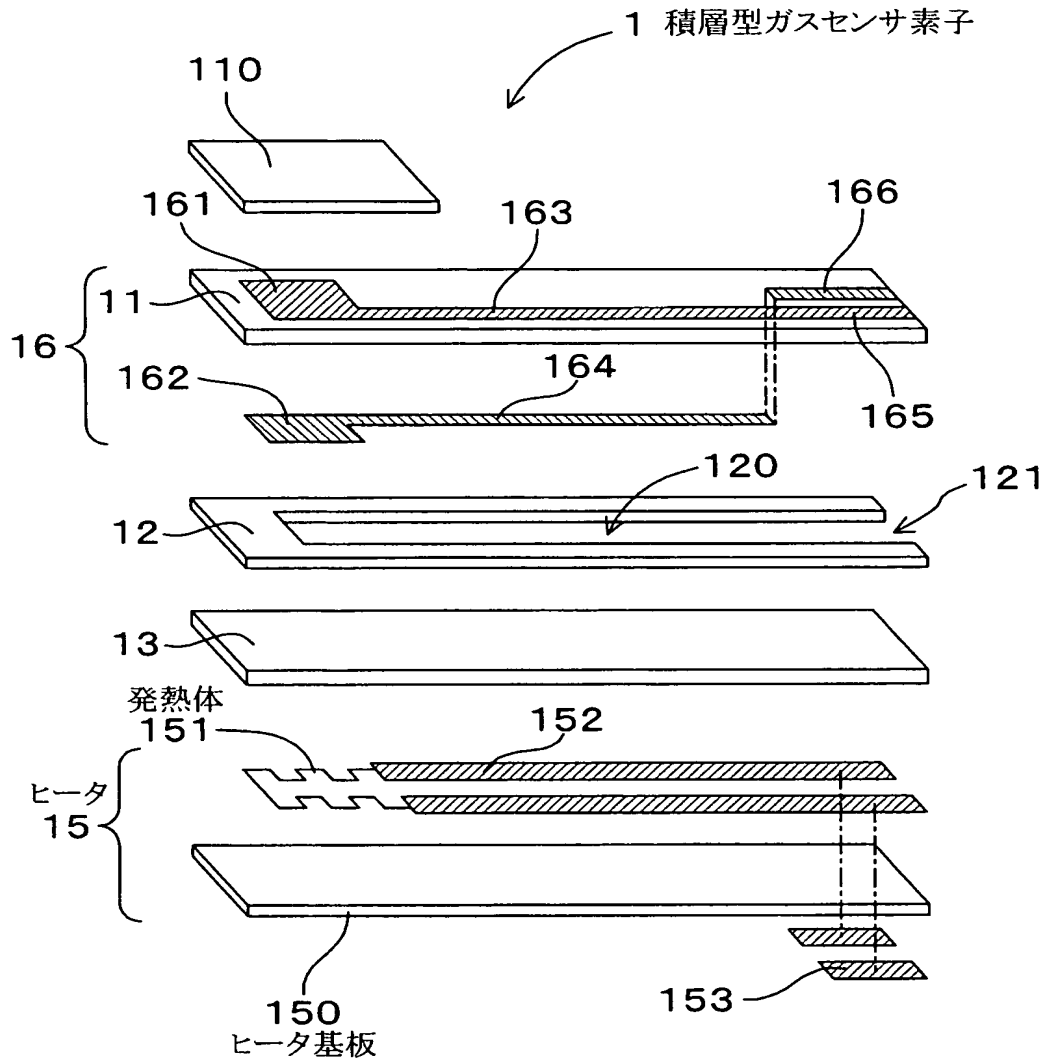
【符号の説明】

- 1 . . . 積層型ガスセンサ素子,
- 15 . . . ヒータ,
- 150 . . . ヒータ基板,
- 151 . . . 発熱体,

【書類名】 図面

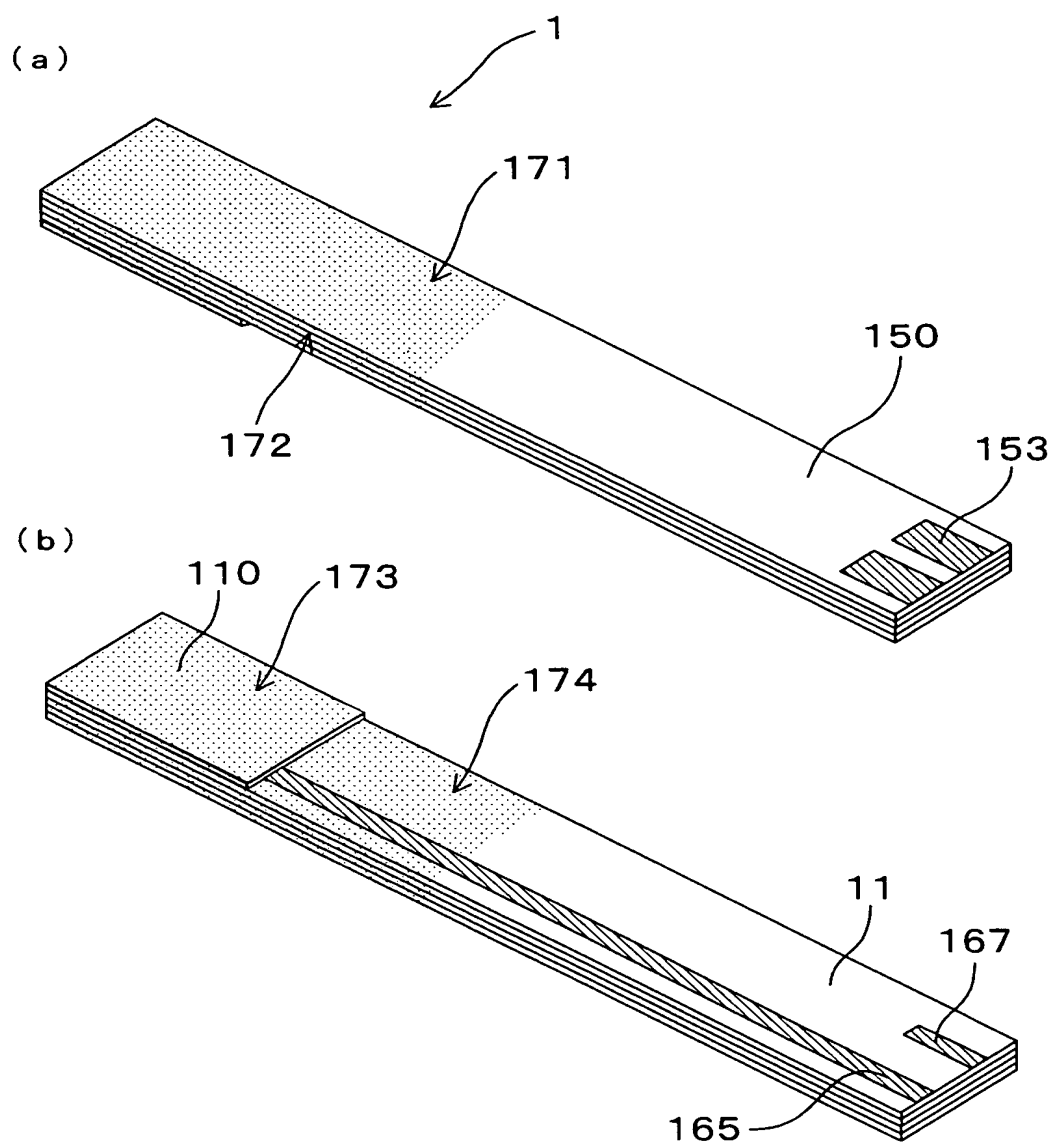
【図 1】

(図 1)



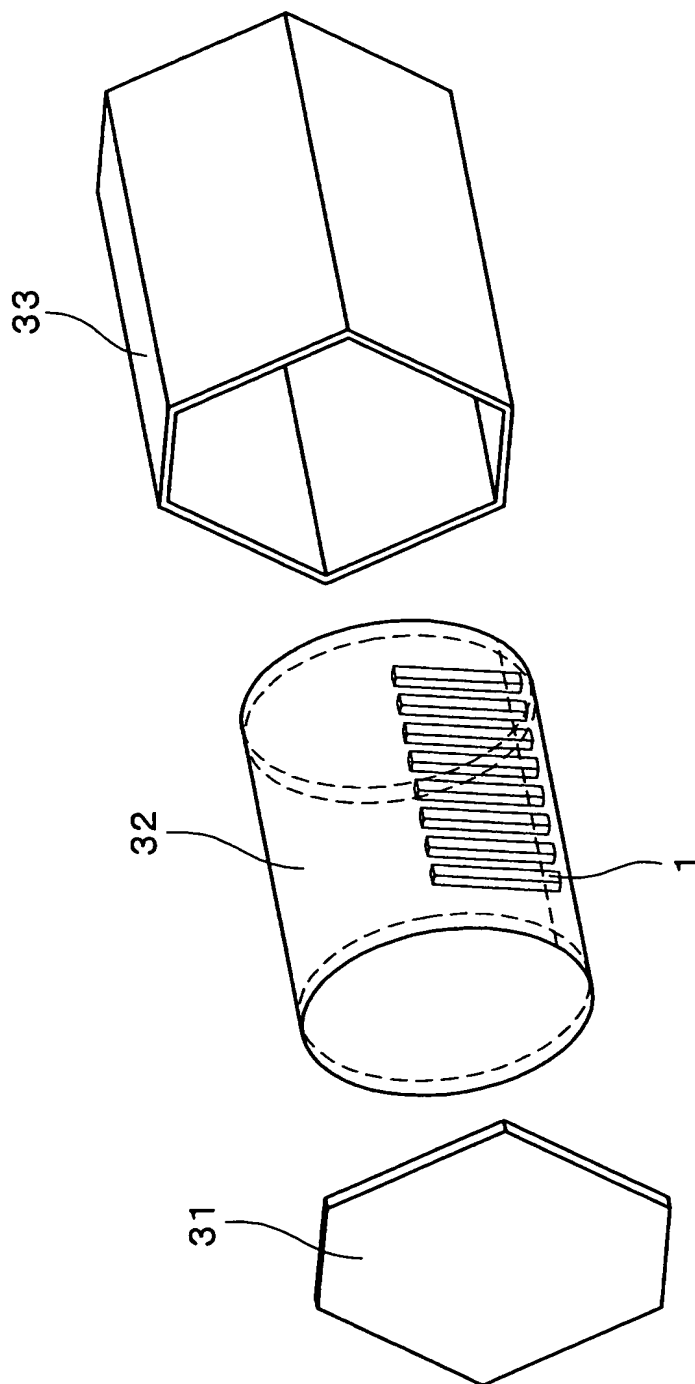
【図 2】

(図 2)



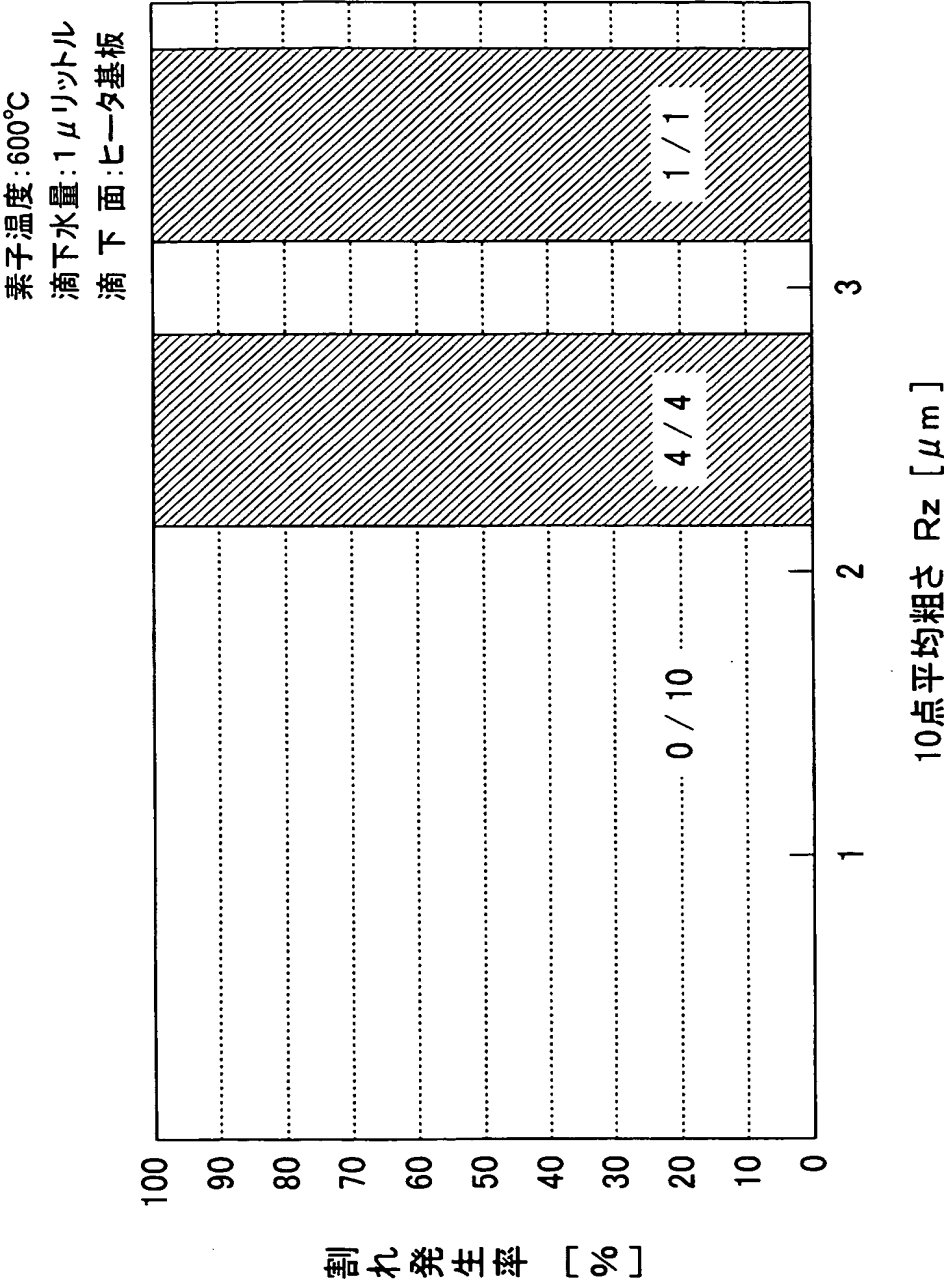
【図 3】

(図 3)



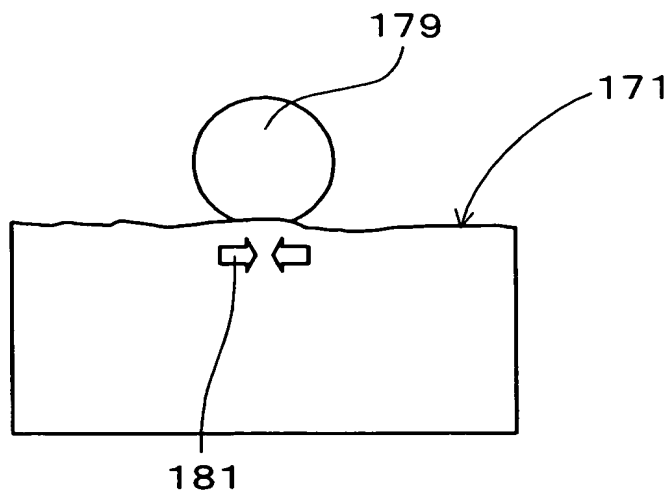
【図 4】

(図 4)



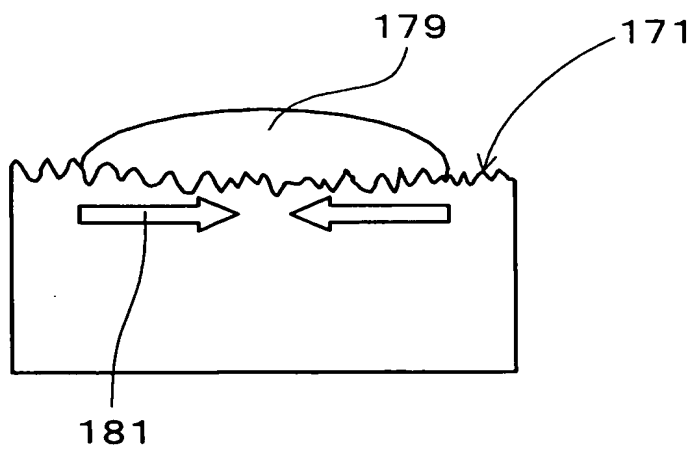
【図 5】

(図 5)



【図 6】

(図 6)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被水割れに対する信頼性が高く、早期活性に優れる積層型ガスセンサ素子を提供すること。

【解決手段】 通電により発熱する発熱体 151 を設けたヒータ基板 150 からなるヒータ 15 を一体的に備えて、被測定ガス中の特定ガス濃度を測定するヒータ一体式の積層型ガスセンサ素子 1 において、上記ヒータ基板 150 における被測定ガスと接触する被測定ガス接触面は、十点平均粗さ R_z が $1.7\mu\text{m}$ 以下となる領域を有する。また、上記被測定ガス接触面全体の 90% 以上の十点平均粗さ R_z が $1.7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。更に、上記積層型ガスセンサ素子 1 の全表面における被測定ガスと接触する被測定ガス接触面の十点平均粗さ R_z は $1.7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 0 8 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 2 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 6 年 1 0 月 8 日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
氏 名	株式会社デンソー